


AQUEOUS DISPERSION OF FLUOROCOPOLYMER**Publication number:** JP3033148 (A)**Publication date:** 1991-02-13**Inventor(s):** IBARAKI YUKIMITSU; SHIMOMURA TOSHIO; YOKOYAMA MASUO**Applicant(s):** DAINIPPON INK & CHEMICALS**Classification:**

- international: *C08L27/12; C08F214/18; C08F216/14; C08F218/04; C08L29/10; C08L31/02; C09D127/12; C09D127/16; C08L27/00; C08F214/00; C08F216/00; C08F218/00; C08L29/00; C08L31/00; C09D127/12; C09D127/16; (IPC1-7): C08L27/12; C09D127/16*

- European:**Application number:** JP19890166533 19890630**Priority number(s):** JP19890166533 19890630**Also published as:** JP2782803 (B2)**Abstract of JP 3033148 (A)**

PURPOSE:To prepare an aq. dispersion of a fluorocopolymer excellent in the mechanical stability, pigment dispersion, and hot-water resistance by emulsion copolymerizing a monomer mixture mainly comprising a fluorovinyl monomer and a vinyl ester and/or a vinyl ether in the presence of a copolymerizable reactive emulsifying agent. **CONSTITUTION:**The title dispersion is prepared by the emulsion copolymerization of a main component comprising a fluorovinyl monomer and a vinyl ester and/or a vinyl ether with a small amt. of a monoethylenically unsatd. dicarboxylic acid or its half ester, and at least one internal crosslinker selected from the group consisting of a diolefin, divinyl ester of a monoethylenically unsatd. dicarboxylic acid, diallyl ester of an arom dicarboxylic acid, and vinylsilane coupling agent in the presence of a copolymerizable reactive emulsifying agent.; If necessary an alpha-olefin may be added to the main component. Pref. polymerizable reactive emulsifying agent is vinylsulfonic acid or its alkali metal salt.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-33148

⑤ Int.Cl.⁵C 08 L 27/12
C 09 D 127/16

識別記号

L G J
P F G

庁内整理番号

7445-4 J
7445-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑭ 発明の名称 含ふっ素共重合体水分散液

⑯ 特 願 平1-166533

⑰ 出 願 平1(1989)6月30日

⑱ 発 明 者 茨 木 行 光 大阪府泉南郡阪南町箱の浦399-22
⑱ 発 明 者 下 村 利 夫 大阪府和泉市鶴山台3-4-7-304
⑱ 発 明 者 横 山 満 寿 美 大阪府大阪市住吉区苅田9-7-23
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑳ 代 理 人 弁理士 高 橋 勝 利

明 細 書

1. 発明の名称

含ふっ素共重合体水分散液

2. 特許請求の範囲

1. 含ふっ素ビニル単量体とビニルエステル類および/またはビニルエーテル類とを主体とし、さらに、少量のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸ないしはその半エステル類と、ジオレフィン類、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸ジビニル類、芳香族ジカルボン酸ジアリルエステル類およびビニルシランカップリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の内部架橋剤とを、共重合可能な反応性乳化剤の存在下に、乳化共重合させて得られる、含ふっ素共重合体水分散液。

2. 含ふっ素ビニル単量体とビニルエステル類および/またはビニルエーテル類と α -オレフィン類とを主体とし、さらに、少量のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸ないしはその半エステル類と、ジオレフィン類、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸ジビニル類、芳香族ジカルボン酸ジアリ

ルエステル類およびビニルシランカップリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の内部架橋剤とを、共重合可能な反応性乳化剤の存在下に、乳化共重合させて得られる、含ふっ素共重合体水分散液。

3. 前記した共重合可能な反応性乳化剤が、ビニルスルホン酸ナトリウムおよびアルキルアリルスルホコはく酸ナトリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の含ふっ素共重合体水分散液。

4. 前記した内部架橋剤が、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、クロトン酸ビニル、フタル酸ジアリル、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の含ふっ素共重合体水分散液。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

本発明は新規にして有用なる含ふっ素共重合体水分散液に関するものである。さらに詳細には、共重合性の反応性乳化剤の存在下に、特定の組み合わせになる単量体類を乳化共重合させて得られる、とりわけ、安定性、顔料分散性、フィルム形成性ならびに耐温水性などにすぐれる含ふっ素共重合体水分散液に関するものである。

そして、本発明の水分散液は、とりわけ、塗料用、繊維加工用または紙加工用などに適するものである。

〔従来の技術〕

一般に、この種の含ふっ素共重合体は、それ自体、高耐候性および耐薬品性をもたらすバインダーとして、よく知られているものであり、既に、有機溶剤溶液の形態のものが市販されて久しい。

ところが、有機溶剤を多量に含む処から、火災の危険性、有害性ならびに大気汚染などの問題があるし、しかも、省資源の観点からも、かかる有機溶剤の放出は、決して、望ましいことではない。

一方、特開昭61-261367号公報には、こうした上述の問題点を解決するべく、10～55モル％のフルオロオレフィン、10～70モル％のアルキルビニルエーテル、および5～80モル％のカルボン酸ビニルエステルから構成される共重合体の水性分散体に関する技術が開示され、かかる構成のフルオロオレフィン共重合体水分散液が低温造膜性も良好であり、加えて、経済的にも有利であることが記述されている。

しかしながら、かかる含ふっ素多元共重合体であっても、三元共重合体では、未だに、水分散体の機械的安定性、顔料分散性ならびに耐温水性などの諸物性が不十分である処から、さらに、カルボキシ基含有単量体や内部架橋剤をも共単量体成分として用いることにより、改善化を図るという幾つかの試みも為されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

そのような改善策にも拘らず、本質的な問題として、含ふっ素ビニル単量体を含む上述の如き三元共単量体成分とカルボキシ基含有単量体およ

そこで、ふっ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンの如きフルオロオレフィンの共重合体の水性分散体、すなわち、フルオロオレフィン共重合体水分散液も提唱されてはいるけれども、これらは高温での乾燥ないしは焼付が必要であり、実用上、問題無しとはいえない。

因みに、特開昭57-38845号公報には、ふっ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の固有粘度(η)を0.1～0.5なる低分子量領域に下げているにも拘らず、180～230℃なる温度で1～3分間の焼付を必要とする技術が開示されている。

それゆえに、常温で塗膜を形成せしめる必要のある屋外塗料や屋内塗料などへの適用は、所詮、無理であると言わざるを得ない。

加えて、フルオロオレフィンモノマーそれ自体が高価なものである処から、共重合体の全量をこのフルオロオレフィンモノマーで構成することは、價格的にも、不利にならざるを得ない。

び内部架橋剤とを用いての乳化共重合にあっては、必ずしも、共重合性が良好であるとは言えない処から、共重合体への転換率(反応収率)が低かったり、かかるカルボキシ基含有単量体や内部架橋剤などの共重合率が不十分であったりして、結局の処、上述した如き従来技術に従う限りにおいては、所望の効果が得られないというのが実状である。

したがって、本発明が解消しようとする課題は、一にかかって、従来技術における未解決課題を悉く解決することであり、それによって、機械的安定性、顔料分散性ならびに耐温水性にすぐれることは勿論、その他の実用的諸性能の上でもすぐれた、極めて有用なる含ふっ素多元共重合体水分散液を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らはこうした上述の如き本発明が解決しようとする課題に照準を合わせて鋭意検討を重ねた結果、特定の共重合可能な反応性乳化剤の存在下に、特定の組み合わせになる単量体

くは10～50重量%なる範囲内が適切である。

10重量%未満である場合には、どうしても、塗料となした場合における付着性が劣るし、一方、80重量%を超える場合には、どうしても、得られる共重合体中のふっ素含有率が低くなり、ひいては、塗膜物性が劣るようになるので、いずれも好ましくない。

次いでまた、前記した共重合可能な反応性乳化剤とは、とくに、スルホキシド基またはサルフェート基とモノエチレン性不飽和結合とを同一分子内に併せ有する化合物を指称し、そのうちでも特に代表的なもののみを例示するに止めれば、ビニルスルホン酸またはその塩類、あるいは、アルキルアリルスルホコハク酸またはその塩類、さらには、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩類などであるが、就中、ビニルスルホン酸またはそのアルカリ金属塩類の使用が望ましい。

当該反応性乳化剤の共重合体中における含有率としては、0.1～3重量%なる範囲内が、好まし

ル類の共重合体中における含有率としては、0.1～3重量%なる範囲内が、好ましくは、0.5～2重量%なる範囲内が適切である。

0.1重量%未満の場合には、どうしても、充分な機械的安定性、顔料分散性ならびに付着性などの向上化が果たされ得なくなるし、一方、3重量%を超える場合には、どうしても、耐水性や耐アルカリ性などの低下を来すことになるので、いずれの場合も好ましくない。

ここにおいて、前掲したそれぞれ、共重合可能な反応性乳化剤とモノエチレン性不飽和ジカルボン酸ないしはその半エステル類との合計量が1～3重量%なる範囲内で用いるのがよく、このようにすることによって、機械的安定性や顔料分散性などが良好で、しかも、付着性や耐久性などにもすぐれるフィルムまたは塗膜を与える共重合体水分散液が得られるので、かかる措置を講ずるよう推奨するものである。

さらにまた、とりわけ、耐温水性などの向上化を図るべく用いられる、前記の内部架橋剤たる、

くは、0.5～2重量%なる範囲内が適切である。

0.1重量%未満の場合には、機械的安定性や顔料分散性などが不十分となるし、一方、3重量%を超える場合には、どうしても、耐水性の低下を招くことになるので、いずれの場合も好ましくない。

さらに、前記したモノエチレン性不飽和ジカルボン酸ないしはその半エステル類として特に代表的なもののみを挙げるに止めれば、クロトン酸やイタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、ないしはイタコン酸モノアルキル(C₁～C₄)エステルなどの不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル類などであるが、就中、クロトン酸の使用が望ましい。

ところが、通常、乳化重合体の調製によく用いられているアクリル酸やメタクリル酸などは、前掲の主体成分単量体との乳化共重合性がよくない処から、本発明においては、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸類の使用を避けるべきである。

当該不飽和ジカルボン酸ないしはその半エステ

それぞれ、ジオレフィン類、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸ジビニル、芳香族ジカルボン酸ジアリルエステル類および／またはビニルシランカップリング剤として特に代表的なもののみを挙げるに止めれば、まず、上記ジオレフィン類としては、1,5-ヘキサジエン、1,9-デカジエンまたは1,13-テトラデカジエンなどが挙げられるし、次に、上記モノエチレン性不飽和ジカルボン酸ジビニル類としては、クロトン酸ビニルなどが挙げられるし、また、上記芳香族ジカルボン酸ジアリルエステル類としては、ジアリルフタレートなどが挙げられるし、さらに、上記ビニルシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランまたはビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シランの如き、一分子中にモノエチレン性不飽和結合と加水分解性シリル基とを併せ有する化合物などが挙げられ、当該各種内部架橋剤は1種または2種以上の混合物として用いられるが、共重合体中における含有率が0.1～2重量%となるような範囲内で用いられる。

0.1重量%未満である場合には、どうしても、耐温水性などの向上化が十分に期し得ないし、一方、2重量%を超える場合には、どうしても、内部架橋化が過度となり易く、ひいては、造膜性不良に陥り、付着性などの低下をも来たすことになるので、いずれの場合も好ましくない。

以上のような各種の原料成分化合物の組み合わせを用いることにより、機械的安定性、顔料分散性ならびに耐薬品性も良好であり、しかも、付着性および耐久性などにもすぐれるフィルムまたは塗膜をもたらす含みっ素共重合体水分散液が得られる。

さらに、本発明の目的および効果を損なわない限りにおいて、塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如きハロゲン原子含有 α -オレフィン類；エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、グリンジルアクリレートもしくはグリンジルメタクリレート、または2-ヒドロキシエチルアクリレート、

2-ヒドロキシプロピルメタクリレートもしくは3-ヒドロキシプロピルメタクリレートの如き、反応性極性基不含有しは含有の各種の(メタ)アクリル酸エステル類；あるいはアクリルアミド、メタクリルアミドもしくはN-メチロールアクリルアミドの如き塩基性窒素原子含有ビニル単量体類などの共重合性ビニル単量体をも併用することができるが、これらの単量体は概して、本発明における主体成分化合物に対して乳化共重合性が余り良くないので、これらの各単量体に基づく特有の効果を得るために最低必要の量に止めおくべきであり、したがって、通常は、用いるべきでない。

本発明の含みっ素共重合体水性分散液は、常法に従って、乳化共重合させることによって得られるものである。

すなわち、乳化共重合反応は、水あるいはこの水を主体とした少量の有機溶剤を水溶液中で、乳化剤(界面活性剤)により前掲された如き各種単量体類の混合物を乳化させる一方で、ラジカル開始剤(触媒)の熱分解あるいはレドックス分解な

どにより重合を行なうという常法の手段が採用できるが、こうした乳化共重合法によるのが一般的である。

かかる上記の乳化剤として特に代表的なもののみを例挙するに止めれば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、燐酸エステル塩もしくはパーフルオロアルキル脂肪酸塩の如き各種のアニオン性界面活性剤；またはアルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物もしくはエチレンオキシド・ドプロピレンオキシド・ブロックコポリマーの如き各種のノニオン性界面活性剤などであるし、さらには、当該乳化剤類には分類されないけれども、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムまたはエチレン-無水マレイン酸共重合体などの各種の水溶性高分子化合物を保

護コロイドとして使用することもできることは、勿論である。

また、前記のラジカル開始剤として特に代表的なもののみを例挙するに止めれば、カリウムパーサルフェート(過硫酸カリウム)、ナトリウムパーサルフェート(過硫酸ナトリウム)、アンモニウムパーサルフェート(過硫酸アンモニウム塩)もしくは過酸化水素の如き各種の水溶性触媒；またはベンゾイルパーオキシド(過酸化ベンゾイル)、tert-ブチルパーベンゾエートもしくはアジビスイソブチロニトリルの如き油溶性触媒などであり、当該各種触媒だけの使用により、あるいは、さらに、亜硫酸ナトリウム、ロンガリット(ヒドロサルファイトナトリウム)またはアスコルビン酸などの各種の水溶性還元剤をも併用することによって行なわれる。

さらに、重合系には、公知慣用の連鎖移動剤またはpH緩衝剤をも、適宜、用いることができる。

そして、上掲された如き各成分の使用量としては、通常、単量体総量100重量部に対して、分

散媒たる水などは50～500重量部なる範囲内が、分散剤たる乳化剤などは1～3重量部なる範囲内が、触媒などは0.5～3重量部なる範囲内が適当であるが、勿論、かかる範囲内のみに限定されるものではない。

本発明の水分散液の不揮発分含有率としては、通常、20～65重量%なる範囲内が適当である。

さらに、本発明の水分散液には、作業性や加工特性などの諸性能に応じて、トリポリ磷酸ナトリウム、ヘキサメタ磷酸ナトリウムもしくはポリアクリル酸ナトリウムの如き分散剤（分散安定化剤）；前掲された如きノニオン性界面活性剤などの湿潤剤；前掲された如き保護コロイドなどの増粘剤；シリコン油もしくは鉱油の如き消泡剤；ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルカルビトールアセテートもしくはブチルセロソルブの如き可塑剤ないしは造膜助剤；酸化チタンなどに代表される、通常のエマルジョン塗料に用いられる着色剤；または炭酸カルシウム、クレーもしくはシリカなどに代表される充填剤などの各種の

添加剤をはじめ、公知慣用の防錆剤、防ばい剤、pH調節剤あるいは、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルースチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル、もしくはエチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルの如き各種の単独ないしは共重合体エマルジョンなどを添加し配合せしめることもできる。

〔発明の効果〕

本発明の含ふ素共重合体水分散液は、とりわけ、機械的安定性、顔料分散性ならびに耐温水性などが良好であって、常温乾燥、あるいは比較的低温度領域での加熱（強制乾燥）によって皮膜の形成ができ、かつ、基材への付着性にもすぐれ、しかも、耐水性、耐候性ならびに耐薬品性なども良好である、極めて有用なる皮膜をもたらすことができる。

こうした特徴を有するものである処から、本発明の含ふ素共重合体水分散液は、外装建築塗料、外装建材塗装材、あるいは紙または繊維加工剤などの用途に好適なものである。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%とあるのは、特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

実施例1～4および比較例1～5

攪拌機付きの耐圧オートクレーブ中に、次の組成になる溶液、つまり、乳化剤およびクロトンなどの溶液を仕込んだ。

イオン交換水	700部
「ノイゲン EA-120」	12部
〔第一工業製薬（株）製のポリ オキシエチレンアルキルフェ ノールエーテル〕	
「ノイゲン EA-170」（同上）	15部
「エマル O」	6部
〔花王（株）製のラウリル硫酸 ナトリウム〕	
ビニルスルホン酸ナトリウム	6部
クロトン酸	6部

NaHCO₃ 6部

次いで、ここへ300部の酢酸ビニルと3部の1,9-デカジエンおよび3部のビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シランとからなる混合物（以下、酢酸ビニル混合物と略記する。）のうちの30部と、300部のクロロトリフルオロエチレンのうちの5部と、6部の過硫酸カリウムのうちの3部とを加え、にエチレンを導入して反応系内の空気を除去したのち、エチレンを導入して攪拌しながら加熱して80℃に昇温した。このさい、オートクレーブの内圧が50kg/cm²となるように調節した。

しかるのち、かかる80℃および50kg/cm²なる温度およびエチレン圧条件を保持しながら、残りの酢酸ビニル混合物276部と残りのクロロトリフルオロエチレン295部とを、4時間に亘って均等に滴下すると同時に、残りの過硫酸カリウム3部を100部のイオン交換水に溶解した溶液を5時間に亘って均等に滴下した。

次いで、かくして得られた含ふ素共重合体の

水分散液を水で希釈して不揮発分濃度を40%に調節した。

以下、この共重合体水分散液をCD-1と略記するが、このものの25℃におけるBM回転粘度計(60 r.p.m.)は20cpsで、かつ、pHは4.0であった。

また、この共重合体中における、含ふっ素ビニル単量体たるクロロトリフルオロエチレンの含有率は41%であった。

なお、以下においても同様であるが、含ふっ素ビニル単量体分は、アリザリンコンプレクソン法に従って、ふっ素含有率を測定し、その測定値に基づいて算定したものであり、また、ビニルエステル類および／またはビニルエーテル類の分は、核磁気共鳴スペクトル分析(NMR)および熱分解ガスクロマトグラフィーの測定により求めたものである。

さらに、全単量体分(100%)から、これらの含ふっ素ビニル単量体分(%)とビニルエステル類および／またはビニルエーテル類分(%)と

を差し引いたものを以て、これを α -オレフィン類の含有率(%)となしたものである。

次に、実施例2として、1,9-デカジエンの使用を一切欠如し、かつ、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランの使用量を9部に変更した以外は、実施例1と同様にして、含ふっ素共重合体水分散液(CD-2)を、実施例3として、1,9-デカジエンの使用を一切欠如し、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランの使用量を1.8部に変更し、かつ、新たにジアリルフタレートの1.2部をも用いるように変更した以外は、実施例1と同様にして、含ふっ素共重合体(CD-3)を、そして、実施例4として、ビニルスルホン酸ナトリウムの代わりに、同量の「エレミノールJS-2」(三洋化成工業(株)製のアルキルアリルスルホこはく酸ナトリウム)を用いるように変更した以外は、実施例1と同様にして、含ふっ素共重合体水分散液(CD-4)を得た。

一方、比較例1として、1,9-デカジエンおよびビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン

の使用を一切欠如した以外は、実施例1と同様にして、対照用の含ふっ素共重合体水分散液(CD'-1)を、比較例2として、1,9-デカジエン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランおよびビニルスルホン酸ナトリウムの使用を一切欠如した以外は、実施例1と同様にして、対照用の含ふっ素共重合体水分散液(CD'-2)を、比較例3として、1,9-デカジエン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランおよびクロトン酸の使用を一切欠如した以外は、実施例1と同様にして、対照用の含ふっ素共重合体水分散液(CD'-3)を、比較例4として、ビニルスルホン酸ナトリウムの使用を一切欠如した以外は、実施例1と同様にして、対照用の含ふっ素共重合体水分散液(CD'-4)を、そして、比較例5として、クロトン酸の使用を一切欠如した以外は、実施例1と同様にして、対照用の含ふっ素共重合体水分散液(CD'-5)を得た。

以上の各実施例および比較例で得られた各種の含ふっ素共重合体水分散液についての安定性、顔料分散性ならびに耐温水性などの諸性能を、まとめて第1表に示す。

第 1 表

共重合体水分散液の呼称	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
	CD-1	CD-2	CD-3	CD-4	CD-1	CD-2	CD-3	CD-4	CD-5
安定性									
機械的安定性									
希釈安定性									
最低造膜温度(℃)	20	21	19	20	18	17	19	18	20
顔料分散性									
付着性									
耐擦性									
耐水性									
耐温水性									
耐アルカリ性									

○……良好 △……劣る ×……不良
 ○△……普通

総合的に判定した。

共重合体水分散液 100部

「ディスパーズカラー SD-902」 5部

〔大日本インキ化学工業(株)製

の水分散顔料〕

(5) 付着性…3mm厚で、かつ、5cm×15cmなる大きさのフレキシブル板へ、上記の顔料分散性の評価のさいに用いた着色配合物を刷毛にて、200g/m²なる塗布量で塗布し、乾燥機中で70℃で10分間のあいだ乾燥して試験片を作製し、次いで、この試験片にナイフで切り込みを入れ、一辺につき2mm間隔のゴバン目を25個作り、セロファンテープによる剥離試験を行なって、塗膜剥離状態(塗膜残存率)を目視により判定した。

(6) 耐候性…上記のように作製された試験片を、「QUVウェザオメーター」(スガ試験機(株)製品)に500時間かけたのち、塗面の光沢低下およびクラックの発

生、諸性能の評価は、概略、次の要領で行なった。

(1) 機械的安定性…共重合体水分散液をイオン交換水で5%濃度に希釈して、その300gを1/6HPなるホモミキサーにより、3,000r.p.m.で10分間攪拌せしめてから、24時間のあいだ放置したのちの沈澱物の有無などを目視により、総合的に判定した。

(2) 希釈安定性…共重合体水分散液をイオン交換水で5%濃度に希釈してから、遠心分離機により、2,000r.p.m.で15分間に亘って遠心分離を行なったのちの沈澱物の有無などを目視により、総合的に判定した。

(3) 最低造膜温度…温度勾配加熱型最低造膜温度測定機により測定した(ISO 2115)。

(4) 顔料分散性…下記する如き配合組成の着色配合物をポリスマンにより均一に攪拌せしめてから、試験管に取って静置させ、該配合物の分離や凝集などを、目視により、

生の有無などを、目視により、総合的に判定した。

(7) 耐水性…上記のように作製された試験片を、水中に15日間のあいだ浸漬させたのちの、塗面の白化、膨潤、ブリストリング、軟化ならびに光沢低下などを、目視により、総合的に判定した。

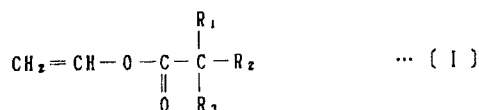
(8) 耐温水性…上記のように作製された試験片を、水酸化カルシウム飽和の2%水酸化ナトリウム水溶液中に15日間のあいだ浸漬させたのちの、塗面の白化、膨潤、ブリストリング、軟化ならびに光沢低下などを、目視により、総合的に判定した。

(9) 耐温水性…上記のように作製された試験片を、60℃の温水中に5日間のあいだ浸漬させたのちの、塗面の白化、膨潤、ブリストリング、軟化ならびに光沢低下などを、目視により、総合的に判定した。

実施例 5

まず、実施例1と同様にして、乳化剤およびク

ロトン酸などの溶液をオートクレーブ中に仕込み、さらに、酢酸ビニルの250部、一般式



但し、式中の R_1 、 R_2 および R_3 の合計炭素数が8であって、いずれも、ゼロを含まない炭素数のアルキル機を表わすものとする。

で示されるような「ベオバ10」(オランダ国シェル社製の第三級カルボン酸ビニルエステル)の150部、1,9-デカジエンの3部およびビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シランの3部からなる混合物(酢酸ビニル混合物)のうちの40部と、200部のクロロトリフルオロエチレンのうちの5部と、ハイドロサルファイトナトリウムの4部とを仕込み、エチレンを導入して50℃に昇温した。このさい、オートクレーブの内圧を60 kg/cm²に調節した。

210部、「ベオバ10」の240部、1,9-デカジエンの3部およびビニルトリエトキシシランの3部からなる混合物(酢酸ビニル混合物)のうちの45部と、クロロトリフルオロエチレンの150部のうちの5部と、ハイドロサルファイトナトリウムの4部とを仕込んで50℃に昇温した。

次いで、同温度に保持して残りの酢酸ビニル混合物411部と残りのクロロトリフルオロエチレン145部とを、1時間毎に、5回の均等分割方式により添加すると同時に、30%過酸化水素水の3部を100部のイオン交換水に溶解した溶液を6時間に亘って均一に連続滴下した。

しかるのち、かくして得られた含ふっ素共重合体水分散液を水で希釈して不揮発分濃度を40%となるように調節した。

以下、この共重合体水分散液をCD-6と略記するが、このものは粘度が35 cpsであり、かつ、pHが4.0であった。

また、この共重合体中における含ふっ素ビニル単量体たるクロロトリフルオロエチレンの含有率

次いで、この50℃および60 kg/cm²なる条件に保持しながら、残りの酢酸ビニル混合物366部と残りのクロロトリフルオロエチレンの195部とを1時間毎に、5回均等分割方式で添加すると同時に、30%の過酸化水素水の3部を100部のイオン交換水に溶解した溶液を時間に亘って均一に連続滴下した。

しかるのち、かくして得られた含ふっ素共重合体水分散液を水で希釈して不揮発分濃度を40%に調節した。以下、この共重合体水分散液をCD-5と略記するが、このものの粘度は25 cpsであり、かつ、pHは4.0であった。

また、この共重合体中における、含ふっ素ビニル単量体たるクロロトリフルオロエチレンの含有率は25.0%であった。

実施例6

まず、実施例1と同様にして、乳化剤およびクロトン酸などの溶液をオートクレーブ中に仕込み、窒素で10 kg/cm²に加圧し脱気するという操作を2回繰り返してから、さらに、酢酸ビニルの

は24.0%であった。

実施例5および6で得られた各種の含ふっ素共重合体水分散液についての安定性、顔料分散性ならびに最低造膜温度と塗膜諸性能とを、まとめて第2表に示す。

第 2 表

		実施例5	実施例6
共重合体水分散液の呼称		CD-5	CD-6
安定性	機械的安定性	○	○
	希釈安定性	○	○
最低造膜温度(℃)		12	25
顔料分散性		○	○
塗膜性能	付着性	○	○
	耐候性	○	○
	耐水性	○	○
	耐温水性	○	○
	耐アルカリ性	○	○
耐ブロッキング性		○	○

なお、耐ブロッキング性の評価は次のような要領で行なった。すなわち、塗面に3cm四方のクラフト紙を載置して1kgの分銅を乗せ、23℃で65%RHにセットされた部屋に24時間のあいだ静置したのち、このクラフト紙を剥がし、そのさいの剥がれ抵抗の具合や、剥がしきれずに塗面に付着したままの残りの具合などを、総合的に判定したものである。

実施例7～11および比較例6～9

第3表に示されるように、ビニルスルホン酸ナトリウムおよびクロトン酸の使用量を変更した以外は、実施例1と同様にして、各種の含ふ素共重合体水分散液を得た。

それぞれの共重合体水分散液についての安定性や塗膜諸性能などを、まとめて同表に示す。

第3表

	実 施 例					比 較 例			
	7	8	9	10	11	6	7	8	9
ビニルモノ酸ナトリウム量 (%)	0.5	1.0	1.5	1.5	0.5		1.5	3.0	
クロトン酸量 (%)	1.5	1.0	0.5	1.5	0.5	1.5			3.0
共重合体水分散液の呼称	CD-7	CD-8	CD-9	CD-10	CD-11	CD-6	CD-7	CD-8	CD-9
機械安定性			○			×	△	△	×
安定性	○	○	○	○	○	○	△	○	○
希釈安定性					○				
付着性			○			○	○	△	○
塗膜									
耐水性			○			○	△	△	○
性能			○			○	△	△	△

注) ビニルスルホン酸ナトリウムおよびクロトン酸の使用量は、それぞれ、各共重合体の計算用量当たりの仕込量を意味し、%で表示したものである。

実施例12および比較例10

2ℓのステンレス製オートクレーブ中に、「ネオゲン R」〔第一工業製薬(株)製のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〕の15部、「エマルゲン 920」〔花王(株)製のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル〕の10部、クロトン酸の5部およびビニルスルホン酸ナトリウムの5部と、炭酸水素アンモニウムの5部を650部のイオン交換水に溶解した水溶液とを仕込み、さらに、ピバリン酸ビニルの150部、1,9-デカジエンの2.5部およびビニルトリエトキシシランの2.5部を仕込んで、エチレンで10kg/cm²に加圧し脱気するという操作を2回繰り返してから、エチルビニルエーテル112部と、予め液化捕集したヘキサフルオロプロピレンの233部とを、ガラス製耐圧管から、エチレン加圧にてオートクレーブ中に圧入せしめ、そして、オートクレーブ内圧をエチレンにて40kg/cm²となるように調節した。

次いで、オートクレーブを60℃に調温して、

過硫酸アンモニウムの5部を90部のイオン交換水に溶解した水溶液を6時間に亘って滴下してから、さらに同温度に2時間のあいだ保持して反応を続行させた。その間、重合の進行に伴って圧力は低下したが、新たなエチレンの補充は行なわなかった。

しかるのち、30℃に冷却して含ふ素共重合体水分散液を取り出して、この共重合体水分散液(CD-12)の性状値を測定した処、pHは3.5で不揮発分濃度は40.5%であり、かつ、粘度は750cpsであった。

また、この共重合体中における含ふ素ビニル単量体たるヘキサフルオロプロピレンの含有率は36%であった。

一方、比較例10として、クロトン酸の代わりに、同量のアクリル酸を用いるように変更した以外は、実施例12と同様にして、対照用の含ふ素共重合体水分散液を得た。

以下、これを共重合体水分散液(CD-10)と略記するが、このものはpHが2.8で、不揮発

分濃度が37.9%で、かつ、粘度が250 cps であった。

それぞれの共重合体水分散液についての安定性、顔料分散性ならびに最低造膜温度と塗膜諸性能とを、まとめて第4表に示す。

第 4 表

		実施例12	比較例10
共重合体水分散液の呼称		CD-12	CD'-10
最低造膜温度(℃)		18	16
機械的安定性		○	○
顔料分散性		○	△
塗膜性能	付着性	○	△
	耐水性	○	△

代理人 弁理士 高橋 勝利